## (19) 日本国特許庁 (JP)

⑩特許出願公開

## ⑩公開特許公報(A)

昭59—149354

filnt. Cl.3 G 03 C 1/71 C 08 F 2/48 識別記号

厅内整理番号 7267-2H 7102-4 J

砂公開 昭和59年(1984) 8月27日

発明の数 審査請求 未請求

(全 8 頁)

### **匈感光性樹脂組成物**

20特

昭58-23479 鮪

の出

昭58(1983) 2月15日

79発 明 者 藤川淳一

大津市園山1丁目1番1号東レ 株式会社滋賀事業場内

79発 明者 樫尾重虎

> 大津市園山1丁目1番1号東レ 株式会社滋賀事業場内

创出 願 東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目

2番地

# BEST AVAILABLE COPY

発明の名称

感光性樹脂組成物

特許割求の範囲

Λ. ケン化度 5 0~100モルるの完全ケン化 または部分ケン化ポリ酢酸ビニル

1 0 0 重量部

B. 分子中にエチレン性不飽和結合を有する光 重合性モノマ

2.0~2.00重批部

C. 下記の一般式で示されるα-(N-ジアル アミノ ) ー ε ー カフロラクタ

1~50 重量部

(R,, R, は、C,~C,のアルキル基) からなることを特徴とする感光性樹脂組成物。 発明の詳細な説明

発明の分野

本発明は、高度の画像再現性および印刷適性と 良好な水現像性を有する完全ケン化または部分ケ ン化ポリ酢酸ヒニル系感光性樹脂印刷版に使用さ れる磁光性樹脂組成物に関するものである。

先行技術の説明

金刷またはプラスチックの悲材上に光重合性の 感光性樹脂層を設けた構造をもつ凸版、平版およ び凹版印刷用の感光性樹脂版材が最近実用化され ている。これらの版材は、透明部分をもつオガテ イフまたはポジテイプの原図フイルムを感光性樹 脂層に密着させた後に、活性光線を照射して原図 フィルムの透明部分に対応する感光性樹脂層に光 取合を起とし、 ついで未 重合部分を適当な裕削に 密出することによつて基材上にレリーフ像を形成 するものである。

とのように光重合反応を利用した感光性樹脂組 成物は印刷版をはじめとして各種の用途に用いら れている。なかでも、感光性樹脂組成物のうち、

中性水で未重合部分を溶出させて現像できるもの として完全ケン化または部分ケン化ポリ酢酸ビニ ルを結体樹脂として使用する系が提案されている。 この既知例は大別して2つの系統に区別すること ができる。第1の系統は、完全ケン化または部分 ケン化ポリ酢酸ビニルにエチレン性不飽和結合を 有する光度合性モノマを配合することによつて感 光性を付与するものである。とのような既知例と しては特公昭 4 6 - 3 9 4 0 1 , 特公昭 5 0 - 30 41. 特公昭 5 2 - 2 7 5 6 1 . 特開昭 4 8 - 8 7 903. 韓開昭50-27602. 韓開昭57-1 2 4 7 3 0 が挙げられる。第 2 系統は、完全ケ ン化または部分ケン化ポリ酢酸ビニルのもつ水酸 据に不飽和描を有する化合物を反応させることに よつて、光頂合性は付与するものである。このよう うな脱知例としては、特公昭48-6962、特 公昭 4 9 - 5 9 2 3, 特開昭 4 8 - 5 5 2 8 2, 特開昭 4 8 - 6 5 2 9 2, 特開昭 4 8 - 66151, 機開昭50-30602. 特開昭50-45087. **時開昭54-13890が挙げられる。** 

組成物に関するものであり、本発明の目的は、水 現像可能な凸版、凹版および平版印刷版の感光層 に有用な感光性樹脂組成物を提供することにある。 また、本発明の構成は、次の A 、 B および C 成 分からなることを特徴とする感光性樹脂組成物を

A. ケン化度 5 0~1 0 0 モルラの完全ケン化 または部分ケン化ポリ酢酸ビニル

100重量部 B. 分子中にエチレン性不飽和結合を有する光

重合性モノマ 20~2U0重量部 c. 下心の一般式で示されるα-(N-ジアル キルアミノ)-c-カプロラクタム 1~50重量部

その要件とするものである。

これらの既知例のうち、第2の系統の完全ケン 化または部分ケン化ポリ酢酸ビニル自体化不飽和 基を導入する場合には、水浴性を付与している水 酸塩が不飽和塩源入反応で多酸化消費されるため に水現像性が低下する問題がある。これに対して 第1の系統は水現像性の良好な感光性樹脂版材を 得ることが可能である。しかしながら、第 1 の系 統の光重合性モノマ配合系においても良好な水現 像性を得るためには、使用する完全ケン化または 部分ケン化ポリ酢酸ビニルとしては平均重合度。 5 5 0 以下の比較的低分子 故のものを使用しなけ ればならない。重合度が高くなると、水裕性が低 下するので現像に娶する時間が長くなる。とのよ ちに低分子盤の基体ポリマを使用しているために 得られたレリーフが脆く。印刷中にクラツクが入 るなどの問題が発生することが多い。

発明の目的および構成

本発明は、高度の画像再現性および印刷適性と良好な水現像性を有する完全ケン化または部分ケン化ポリ酢酸ビニルを基体樹脂とする感光性樹脂

(R, R, はC,~C, のアルキル基)発明の好適な懇様の説明

以上の理由から、ケン化度は 5 0 ~ 1 0 0 モル 8 の範囲にあることが必要であり、水現像速度の 前から 7 0 ~ 9 5 モル 8 のものがより好ましい。 また、分子量としては任意のものが使用可能であるが、水溶解性の面からは低分子造のものが良好であり、 画像再現性とレリーフの強靱性の面から

特別昭59-149354(3)

A 成分の完全ケン化または部分ケン化ポリ酢酸ビニルの末端の カルボキシル基にグリンジルメタクリレートなどの不飽和エポキシ化合物を反応させて、末端に 2 重結合を導入した完全ケン化または部分ケン化ポリ酢酸ビニルや、アリルスルホン

もつαー(Nージメチルアミノ)ーαーカプロラクタムとαーカプロラクタムの開環共重合体などの他のポリマを完全ケン化または部分ケン化ポリ酢酸ビニルに1~20重量を以下の少量範囲で混合して使用することも可能である。

また、A 成分として平均重合度 300~30000 メチルセルロースなどのセルロース誘導体。平均分子 置 1000~50000 のポリエチレンオキサイド・ポリマ1 g を 100 mlの機 硫酸に溶解して250で測定した固有粘度が0.5~50の範囲にある a ー (N ージメチルアミノ)ー e ーカプロラクタムの開環重合体 および同一範囲の固有粘度を

グリンジルエーテルとアクリル酸やメタクリル酸 などの不飽和カルポン酸の反応によつて合成され るところの水酸基を有する多価アクリレートおよ び多価メタクリレート、グリンジルメタクリレー・ トなどの不飽和エポキン化合物とアクリル酸また はメタクリル酸などの不飽和カルボン酸の反応に よつて合成されるところの水酸基を有する多価で クリレートおよび多価メタクリレート、アグリル アミド、メタクリルアミド、N ーメチロールアク リルアミド、Nーメチロールメタクリルアミド, グイアセトンアクリルアミド,メチレンピスアク リルアミド、N-メチロールアクリルアミドまた はNーメチロールメタクリルアミドと多価アルコ ールの稲仓反応によつて得られる多価アクリルア ミドおよび多価メダクリルアミドなどアクリルア ミド系の光重合性モノマなどであり、好ましくは OH基を有するアクリルまたはメタクリル酸エス テル類およびアクリルまたはメタクリルアミド類 である。

B 成分の使用量が A 成分の完全ケン化または部

田ケン化ポリ酢酸ビニル1000 重畳部に対して20 重畳部未満であること,光重合によつて生成する 架橋構造の密度が不足するめに十分な画像 日間 はいつ で 生成かられるい。 逆に B 成分の使用量が 200 重畳が 200 で 生成する と 光重合に に ひ で 生成する い り ー し の の 常に 脆く なる か た め め の や 発生する の と が の の 光 重 合 と か ら の と で の 間 題 が 発生する の り は は に で の の 光 重 出 の の 完全 ケン 化 ポリ 酢 酸 の い か ら 全 ケン 化 ポリ 酢 酸 の い れ の に な と か い 要 と し く は 50~150 重 量 部 で ある こ と が い 要 ま し く は 50~150 重 量 部 で ある。

C 成分の α - ( N - ジアルキルアミノ) - ε - カプロラクタムは下記の一般式で示される環状化合物である。 ここで、 R、 および R、 はメチル、エチル、 プロピル、プチル、 ヘアチル、 ヘキシルなどの炭素数 1 ~ 1 5 , 好ましくは 1 ~ 4 のアルキル花であり、 R、と R、は同一の場合および異なる場合とも可能である。

好にする効果が期待される。水現像性が良好になると、現像時間が短くなるので、レリーフが現像水に接触する時間も短縮される。そのため、レリーフが現像水に影響されて崩壊する確率も小さくなり、結果的に画像再現性が向上することも多い。また、C成分のジアルキルアミノ基が増感助剤として働いて低光性組成物の感度を高める効果が認められる場合もある。

#### 4~30重量部である。

本発明の組成物の光重合反応をすみやかに行わせるための光増感剤としては、従来公知の化合物を全て使用することができる。例えば、ペンソインアルキルエーテル類、ペンソフエノン類、アントラキノン類、ペンジル類、アセトフエノン類、ソフセチル類などが挙げられる。これらの光増感剤は、全組成物に対して0.01~10 重量 の範

胆で使用できる。

本発明の感光性組成物の熱安定性を増すために従来公知の重合禁止剤は全て使用することができる。好ましい熱重合禁止剤としては、フェノール類、ハイドロキノン類、カテコール類などが挙げられる。これらの熱安定剤は組成物全量に対して001~5重量の範囲で使用することができる。また、染料、顔料、界面活性剤、消泡剤、紫外級吸収剤などを添加することもできる。

本発明の組成物を製造する方法としては、 A 成分の完全ケン化または部分ケン化ポリ酢酸ビニルを水/アルコールの混合溶媒に加熱溶解した後に、B 成分の光重合性モノマ、 C 成分の α ー ( N ー ジアルキルアミノ)ー e ー カプロラクタムおよび光増感剤、 熱安定剤等を添加し、 攪拌して十分に混合することが一般的である。

このようにして、感光性樹脂溶液が得られる。 上記の混合溶液から感光層を形成せしめるには たとえば溶剤の大部分を留去した後に、加熱して 溶験状態にして支持体上に押し出して成形するこ

上に形成される。

本発明の感光性樹脂組成物は、凸版印刷材として用いられるときに凝もその効果を発揮するが、 平版印刷材、凹版印刷材、孔版印刷材、フォトレ ジストとして使用することも可能である。

以下に実施例で本発明をさらに詳しく説明する。 要施例は

ケン化度80モル8、平均重合度600の部分ケン化ポリ酢酸ビニル100重量部をエタノールノ水=40/60(重量比)の混合密媒150重量部に800に加温して溶解した。次いで、光重合性モノマとしてプロビレングリコールジグリシジルエーテル1モルとアクリル酸2モルの付加反応で待られた下記の化合物を70重量部添加して十分に攪拌混合した。

さらに、αー(Nージメチルアミノ)ー・ーカプロラクタム 1 0 重量部、ジエチレングリコール 1 7 重世部、光増感剤をしてジメチルベンジルケタール 3 重量部、熱安定剤ハイドロキノンモノメチルエーテル 0 1 重量部を加え十分に攪拌混合した。

特別昭59-149354(6)

このようにして得られた感光性樹脂器液を、あらかじめポリエステル系接着剤を強布してある厚さ200μのポリエステルフイルム上に乾燥後の厚さが基板を含めて950μとなるように流延し、600の熱風オーブンに5時間入れて溶媒を完全に除去した。このようにして得られた感光層の聚面にエタノール/水=50/50(遺量比)の溶媒を薄く流布した後に、ケミカルエッチングでマット化された厚さ100μのポリエステルフイルムを圧着してカバーフイルムを装着した。この版材を10日間暗所に保存した。

版材のカバーフィルムをハク離し、感度測定用 グレイスケールオガフイルム (Stouffer 社製 21 Steps Sensitivity Ouide ) かよび画像再現性評価オガフイルム (133線,3%,5%,10% 網点,直径200μおよび300μ独立点、幅50 μおよび70μ制線部あり)を真空電着させ、高 圧水銀灯で2分間露光した。

端光終了後,中性水を入れたスプレ式現像装置を使用して水温 3 0 0 , 水圧 4 kg/ ∞²の条件で現

ムを10 重量部添加した場合の2倍の現像時間が必要となった。そのため、現像中に幅50 μの細線部分が現像水で彫潤して著しいゆがみが発生した。

### 比較例2

比較例1と同じく、実施例1のα-(N-ジメチルアミノ)-ε-カプロラクタムを添加しない 組成において、部分ケン化ポリ酢酸ビニルの重合 度を変えて、実施例1と同じ条件で現像した場合 の現像時間の変化を調べた結果を下記に示した。

部分ケン化ポリ酢酸 ピニル平均 重 合 度	現像所要時間	伽 考
6 O O	6 分	比較例1
450	4.5分	
3 5 0	3 分	]

これから、実施例1と同じ現像速度を得るためには、部分ケン化ポリ酢酸ビニルの平均取合度を350まで下げねばならないことがわかつた。しかしながら、平均重合度350の部分ケン化ポリ

像を行なつたところ 3 分間で非画顔部が完全に水中に容出してレリーフ像を得ることができた。

得られたレリーフを評価した結果、グレイスケールは17ステップまで残つており非常に高感度であることがわかつた。画像部は3%網点、200 μ独立点、50μ細線などの微細な部分までシャープに再現していることが確認された。

このよりにして得られた版材で印刷テストを行なったところ画顔の太りもなくシャープな刷り上がりの印刷物が得られた。また、50万通しまで印刷を行なったが、レリーフクラック発生などの問題はは全く発生しなかつた。

#### 比較例1

実施例1にかいて、αー(NージメチルTミノ)ー・ーカプロラクタム 1 0 重量部を添加しないでその他は全く同一手法で必光性樹脂版材を作製した。

得られた版材を実施例1と同じ条件で露光。現像した。現像には6分間必要であり、実施例1の αー(Nージメチルアミノ)ーェーカプロラクタ

能酸ビニルを使用した版材は、現像水に対するレリーフの彫糊性が大きいために、幅50μおよび70μの細線に著しいゆがみが発生した。また、印刷テストにおいて、25万減し付近でレリーフにクランクが発生するトラブルも発生した。

以上のように、部分ケン化ポリ酢酸ビニルの平均重合度を下げて現像性を改良する方法は、画像再現性、印刷時耐久性の面で実施例1のαー(Nージメチルアミノ)ー・ーカプロラクタム添加系に比べて劣ることが明らかとなつた。

#### 実施例2

実施例1において、α-(N-ジメチルアミノ) -・-カプロラクタムの添加量を10重量部から 4重量部に減量し、その他は全く同一で磁光性樹 脂版材を試作した。

この版材を実施例1と同一条件で鑑光、現像した。現像時間は4分間であり、実施例1よりも1分間延長されたが、比較例1の無添加に比較すると2分間短い現像時間であつた。得られたレリーフを調べたところ、グレイスケール部は16ステ

ジプまで残つており、高感度を保持していた。また、 細線部分のゆがみなどの脳像再現性上の問題も発生しないととが確かめられた。印刷テストにおいても、レリーフクラック等の問題は全く発生しなかつた。

厚さ 2 5 0 μの スチール 基板上 化乾燥 後の厚さ ( 基板を含む) が 6 0 0 μと なるように 流延した。 これを 6 0 0 のオープンに 4 時間入れて溶媒を除去した。

このようにして得られた版材を、実施例1と同じネガフィルムを使用し、ケミカル灯で4分間 第 光した後に、水温350の中性水スプレ式現像機を使用して水圧3kg/cmで現像した。現像時間 は4分であつた。得られたレリーフを調べたととありであった。のはは16ステップまで残つており高感度であることが確認され、50μ網線時間 なく 再現されていることがわかつた。 印刷テスト中にも、クランク等は全く発生しなかつた。 実施例4

ケン化度 7 5 モルダで平均重合度 9 0 0 の部分 ケン化ポリ酢酸ビニル 1 0 0 重置部をエタノール ノ水 = 50/50 (重量比)の混合溶媒 1 4 0 重量 部に 8 0 0 で加温溶解した。次いで、光重合性モ ノマとして、グリンジルメタクリレートとメタク リル酸の付加反応で得られた下記の化合物を1 20 奥施例3

ケン化度88モル8,平均重合度の1500の 部分ケン化ポリ酢酸ビニル100重量部を、エタ ノール/水 = 30/10 (重量比)の混合裕剤 250 重量部に800で溶解した。次いで、グリシジル メタクリレートを2重量部旅加して、800で1 時間反応させた。電位差滴定法による分析結果か ら, 鄧分ケン化ポリ酢酸ビニルの末端のカルポキ ンル基が消失し、グリシジルメタクリレートとエ ボキシ薪と反応してボリマ末端に不飽和結合が導 入されたことがわかつた。その後、光重合性モノ マとして、2ーヒドロキシエチルメタクリレート を60重量部とジェチレングリコールジメタクリ レート5 重量部を旅加し、αー(Nージエチルブ ミノ)ー・ーカプロラクタム20直最高。光増感 剤としてベンノインエチルエーテル3直量部,耐 熱安定剤としてセーブチルカテコール 0.1 重量部 を加えて十分に攪拌混合した。

このようにして得られた感光性樹脂務液を, あらかじめ, エポキン系接着剤を塗布・キュアした

**瓜鼠邸添加して十分に攪拌混合した。** 

さらに、αー(Nージプロピルアミノ)ー εーカプロラクタム 2 0 重量部、光増感剤としてジメチルベンジルケタール 4 重量部、耐熱安定剤ハイトロキノンモノメテルエーテル 0.1 重量部を添加し十分に提供混合した。

このようにして得られた感光性樹脂溶液を、あらかじめエポキン系接着剤を塗布・キュアした厚さ300μアルミニウム基板上に、乾燥後の厚さが700μ(基板含む)となるように流延し、60

得られた版材を, 更施例1と同じネガフイルムを使用し, 高圧水銀灯で1分間解光した後に. 水温30cのプラシ式現像級で現像した。現像時間1分間でレリーフ像が得られた。

得られたレリーフを調べたところ,グレイスケ

特別昭59-149354(8)

ール部は16ステップまで残つており高感度であった。また、レリーフはシャープであり、35網点、50μ幅組 級、200μ 直径独立点等の 微細な部分まで問題なく 再現していることを 確認した。印刷テストにおいても、レリーフクラック発生などの問題は全く発生しなかつた。

特許出願人 東レ株式会社

3/3/2DIALOG(R) File 352: DERWENT WPI (c) 1999 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

004106948

WPI Acc No: 84-252489/198441 XRAM Acc No: C84-106440 XRPX Acc No: N84-188616

Photosensitive resin compsn. for mfg. printing plates - comprises (partially) saponified polyvinyl acetate, photopolymerisable monomer and alpha (N-dialkylamino) -epsilon caprolactam

Patent Assignee: TORAY IND INC (TORA)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Main IPC JP 59149354 A 19840827 JP 8323479 A 19830215

Week -198441 B

Priority Applications (No Type Date): JP 8323479 A 19830215 Language, Pages: JP 59149354 (8) ?LOGOFF

9

PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION

Patent Number:

Publication date:

JP59149354 84-08-27

Inventor(s):

Title:

FUJIKAWA JIYUNICHI; others: 01

Applicant(s):

TORAY KK

Application Number:

JP830023479 830215

Priority Number(s):

IPC Classification:

G03C1/71; C08F2/48

Requested Patent:

JP59149354

Equivalents:

Abstract

PURPOSE:To improve image reproducibility and durability by compounding a saponified polyvinyl acetate, a photopolymerizable monomer having an ethylenic unsatd. bond in a molecule, and a specific caprolactam. CONSTITUTION:This compsn. is formed of (A) 100pts.wt. fully hydrolyzed or partialy saponified polyvinyl acetate having 50–100mol% degree of saponification, (B) 20–200pts.wt. a photopolymerizable monomer having an ethylenic unsatd. bond in a molecule, and (C) 1–50pts.wt. alpha–N-dialkylamino-epsilon-caprolactam expressed by the formula (in which R1, R2 are an alkyl group of C1–15 such as methyl, ethyl or the like, R1 and R2 may be the same or different). Water solubility decreases considerably if the degree of saponification of the saponified polyvinyl acetate used as the component (A) is <50mol%. Substantial image reproducibility is unobtainable if the amt. of the component (B) to be used is <20pts.wt. and the relief is brittle if said amt. exceeds conversely 200pts.wt. The above-mentioned photosensitive compsn. has a high degree of image reproducibility and durability.

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:
BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
☐ FADED TEXT OR DRAWING
BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

OTHER: \_\_\_\_

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.